

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

PRO  
U.S. 006  
JC821 988006  
11/16/01  


Applicant(s) : UETANI, Yasunori et al.

Application No.: Group:

Filed: November 16, 2001 Examiner:

For: CHEMICALLY AMPLIFYING TYPE POSITIVE RESIST COMPOSITION #5

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents  
Box Patent Application  
Washington, D.C. 20231

November 16, 2001  
2185-0590P-SP

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s) :

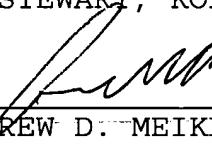
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-352700	11/20/00

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: 

ANDREW D. MEIKLE

Reg. No. 32,868

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment  
(703) 205-8000  
/cqc

PSKR 703-205-8000  
DETTANI et al.  
2185-0590P

日本国特許庁 November 16, 2001  
JAPAN PATENT OFFICE 161

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2000年11月20日

出願番号  
Application Number:

特願2000-352700

出願人  
Applicant(s):

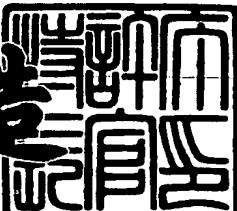
住友化学工業株式会社

JC821 U.S. PTO  
09/988006  
11/16/01  


2001年10月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3095040

【書類名】 特許願

【整理番号】 P152201

【提出日】 平成12年11月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

H01L 21/027

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業  
株式会社内

【氏名】 上谷 保則

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業  
株式会社内

【氏名】 大橋 賢治

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業  
株式会社内

【氏名】 森馬 洋

## 【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100093285

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

## 【弁理士】

特2000-352700

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

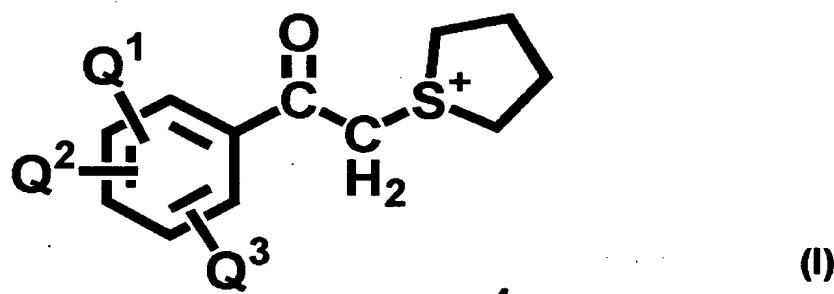
【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学增幅型ポジ型レジスト組成物

【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

2-アルキル-2-アダマンチル基、又は1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基で保護されたアルカリ可溶性基を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂、及び下式(I)

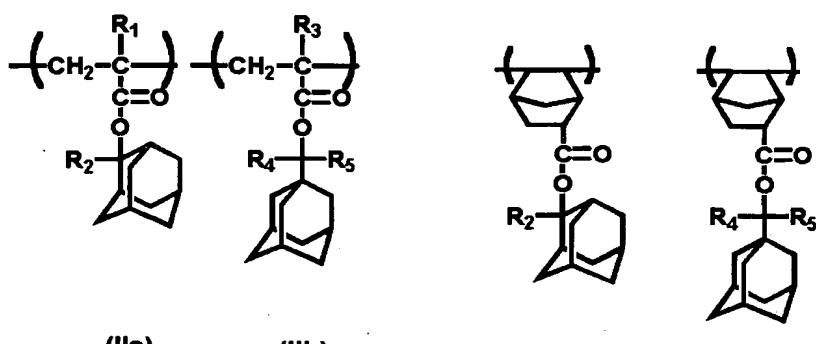


(式中、 $Q^1$ 、 $Q^2$ 及び $Q^3$ は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル又は炭素数1～6のアルコキシを表し、 $Q^4$ は、環状構造を有しても良いペーフルオロアルキルを示す。)

で示されるスルホニウム塩系酸発生剤を含有することを特徴とする化学增幅型ポジ型レジスト組成物。

## 【請求項2】

2-アルキル-2-アダマンチル基、又は1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基で保護されたアルカリ可溶性基を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂として、下式(I I a)、(I I b)、(I I c)、(I I d)、



(式中、 $R_1$ 、 $R_3$ は、水素又はメチルを表し、 $R_2$ ～ $R_5$ は、アルキルを表す)

で示される重合単位のいずれかを含有する共重合体を用いる請求項1記載の組成物。

### 【請求項 3】

式（I）中の $Q^4$ が炭素数が4以上である環状構造を有しても良いパーカルオロアルキルである請求項1記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

[0 0 0 1]

### 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学增幅型のポジ型レジスト組成物に関するものである。

[0 0 0 2]

## 【従来の技術】

半導体の微細加工には、通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー (Rayleigh) の回折限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長 436 nm の g 線、波長 365 nm の i 線、波長 248 nm の KrF エキシマレーザーと、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長 193 nm の ArF エキシマレーザーが有望視されている。

【0003】

A r F エキシマレーザー露光機に用いられるレンズは、従来の露光光源用のものに比べて寿命が短いので、A r F エキシマレーザー光に曝される時間はできる

だけ短いことが望ましい。そのためには、レジストの感度を高める必要があることから、露光により発生する酸の触媒作用を利用し、その酸により解離する基を有する樹脂を含有するいわゆる化学增幅型レジストが用いられる。

#### 【0004】

A r F エキシマレーザー露光用のレジストに用いる樹脂は、レジストの透過率を確保するために芳香環を持たず、またドライエッチング耐性を持たせるために芳香環の代わりに脂環式環を有するものがよいことが知られている。このような樹脂としてこれまでに、 D. C. Hofer, J. Photopolym. Sci. Technol., Vol.9, No.3, 387-398 (1996) に記載されるような各種の樹脂が知られている。

#### 【0005】

特に S. Takechi et al, J. Photopolym. Sci. Technol., Vol.9, No.3, 475-487 (1996) や特開平 9-73173 号公報に示されるような 2-アルキル-2-アダマンチル基、又は 1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基で保護されたアルカリ可溶性基を有する重合体又は共重合体を化学增幅型レジストの樹脂として用いた場合には、高いドライエッチング耐性、高解像性及び基板への良好な接着性が得られることが報告されている。

#### 【0006】

2-アルキル-2-アダマンチル基、又は 1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基で保護されたアルカリ可溶性基を有する重合体又は共重合体は、コントラストが高く高い解像度が得られる。しかし、プロファイルの頭が張って T-t o p 形状になりやすい欠点がある。この原因としては、アダマンチル基の疎水性が高く現像液とのなじみが悪いことや、レジスト表面で酸が雰囲気中の塩基性物質で失活することが考えられている。この問題を解決するには、塩基性のクエンチャー物質を多く添加すればよいことが知られている。しかしながら、このようにクエンチャー物質を多く添加すると、感度が低下する。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、樹脂成分と酸発生剤を含有し、A r F や K r F などのエキシマレーザーリソグラフィに適した化学增幅型のポジ型レジスト組成物であって、

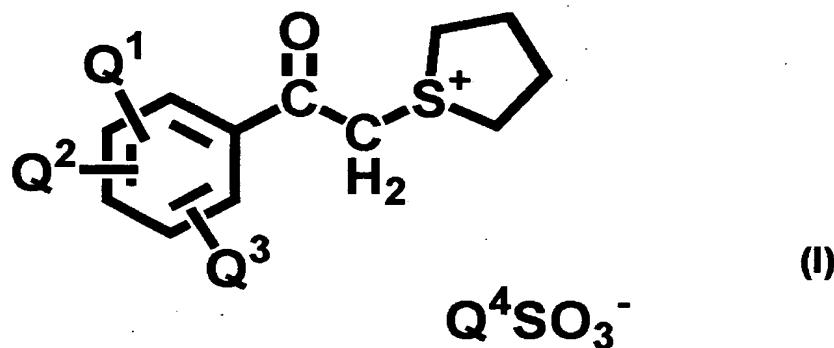
感度や解像度、基板への接着性などの各種レジスト性能が良好であるとともに、プロファイルの形状に優れるレジスト組成物を提供することにある。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、2-アルキル-2-アダマンチル基、又は1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基で保護されたアルカリ可溶性基を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂、及び下式(I)

## 【0009】



## 【0010】

(式中、 $\text{Q}^1$ 、 $\text{Q}^2$ 及び $\text{Q}^3$ は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル又は炭素数1～6のアルコキシを表し、 $\text{Q}^4$ は、環状構造を有しても良いペーフルオロアルキルを示す。)

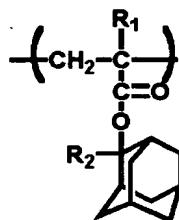
で示されるスルホニウム塩系酸発生剤を含有する化学增幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。

## 【0011】

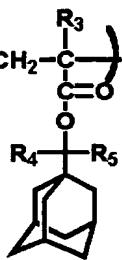
## 【発明の実施の形態】

本発明のレジスト組成物を構成する樹脂は、2-アルキル-2-アダマンチル基、又は1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基で保護されたアルカリ可溶性基を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂である。アルカリ可溶性基としては、カルボン酸基、フェノール基、ヘキサフルオロイソプロパノール基などが挙げられるが、ArFレジスト

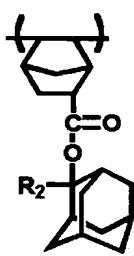
の場合は通常カルボン酸基が用いられる。具体的には、下式 (II a)、(II b)、(II c)、(II d)、



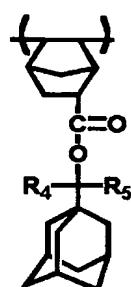
(IIa)



(IIb)



(IIc)



(IId)

(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>は、水素又はメチルを表し、R<sub>2</sub>～R<sub>5</sub>は、アルキルを表す)

で示される重合単位を有する樹脂が挙げられる。

### 【0012】

式 (II a) ~ (II d) で示される重合単位は、脂環式環であるアダマンタン環の存在により、レジストの透過率を確保し、またドライエッチング耐性の向上に寄与する。さらに、この単位中の 2-アルキル-2-アダマンチル基、1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基は酸の作用により解裂し、カルボン酸を発生するので、この単位は、レジスト膜の露光後のアルカリ溶解性を高めるのに寄与する。

式 (II a) ~ (II d) 中の R<sub>2</sub> は、アルキルであり、このアルキルは、例えば炭素数 1 ~ 8 程度であることができ、通常は直鎖であるのが有利であるが、炭素数 3 以上の場合は分岐していても構わない。具体的な R<sup>2</sup> としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルなどが挙げられる。なかでも、R<sub>2</sub> がメチル又はエチル、とりわけエチルであるものは、レジストと基板との接着性や解像度の向上にとって好都合である。

式 (II a) ~ (II d) で示される重合単位に導くためのモノマーとして、具体的には例えば、アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル、アクリル酸 2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸 2-エチル-2-アダマンチル、アクリル酸 1-アダマンチル-1-メチルエチル、メタクリル酸 1-アダマンチル-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸 2-メチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-

カルボン酸2-エチル-2-アダマンチル5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル、などが挙げられる。とりわけ(メタ)アクリル酸2-アダマンチル-2-アルキルをモノマーとして用いた場合は、解像度が優れるので好ましい。

## 【0013】

樹脂としては上記のような重合単位の他に、例えば下記に示すようなモノマーの重合単位を有することができる。

## 【0014】

(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、  
 (メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル、  
 $\alpha$ -(メタ)アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、  
 $\beta$ -(メタ)アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、  
 無水マレイン酸、  
 無水イタコン酸、  
 5-(メタ)アクリロイロキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトン、  
 2-ノルボルネン  
 2-ヒドロキシ-5-ノルボルネン、  
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸、  
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル  
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸- $t$ -ブチル  
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-シクロヘキシル-1-メチルエチル、  
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエチル、  
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル、  
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチル-1-(4-オキソシクロヘキシル)エチル、  
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル、

5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチルシクロヘキシリ、  
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-メチル-2-アダマンチル、  
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-エチル-2-アダマンチル  
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-ヒドロキシ-1-エチル、  
 5-ノルボルネン-2-メタノール、  
 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、  
 (メタ) アクリロニトリルなど。

## 【0015】

化学增幅型ポジ型レジスト用の樹脂は、一般に、それ自体はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用により一部の基が解離し、解離後はアルカリ可溶性となるものであり、本発明において特定する樹脂では、2-アルキル-2-アダマンチル基、1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基が酸の作用により解離する。したがって、この樹脂を含むレジスト組成物はポジ型に作用するが、必要に応じて、酸の作用により解離する他の基を有する重合単位を含んでもよい。

酸の作用により解離する他の基として具体的には、カルボン酸の各種エステル、例えば、メチルエステルやtert-ブチルエステルに代表されるアルキルエステル、メトキシメチルエステル、エトキシメチルエステル、1-エトキシエチルエステル、1-イソブトキシエチルエステル、1-イソプロポキシエチルエステル、1-エトキシプロピルエステル、1-(2-メトキシエトキシ)エチルエステル、1-(2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ)エチルエステル、1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルエステル、テトラヒドロ-2-フリルエステル及びテトラヒドロ-2-ピラニルエステルのようなアセタール型エステル、イソボルニルエステルのような脂環式エステルなどが挙げられる。

このようなカルボン酸エステルを有する重合単位へ導くモノマーは、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステルのようなアクリル系のものでもよいし、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン酸エステルのように、カルボン酸エステル基が脂環式モノマーに結合したものでもよい。

## 【0016】

本発明で用いる樹脂は、パターニング露光用の放射線の種類や酸の作用により解裂する基の種類などによっても変動するが、一般には、酸の作用により解裂する基を有する重合単位を30～80モル%の範囲で含有するのが好ましい。そして、酸の作用により解裂する基として特に、式(I I a)～(I I b)で示される重合単位は、樹脂全体のうち20モル%以上とするのが有利である。

## 【0017】

レジスト組成物のもう一つの成分である酸発生剤は、その物質自体に、あるいはその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を作用させることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。酸発生剤から発生する酸が前記樹脂に作用して、その樹脂中に存在する酸の作用で解裂する基を解裂させることになる。本発明においては、前記式(I)で示されるスルホニウム塩系の化合物を酸発生剤として用いる。

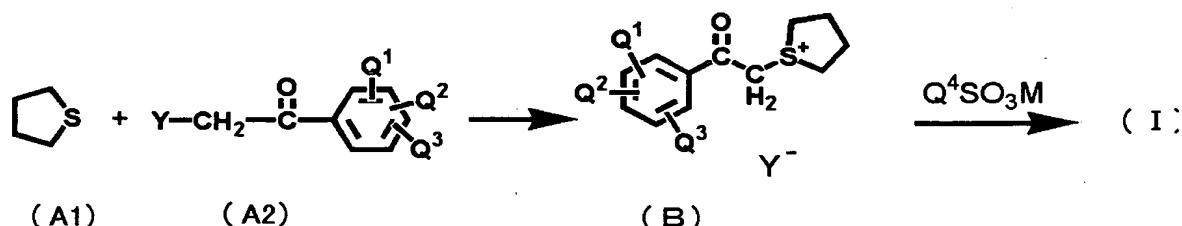
## 【0018】

式(I)において、 $Q^1$ 、 $Q^2$ 及び $Q^3$ は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル又は炭素数1～6のアルコキシであり、アルキル及びアルコキシは、炭素数3以上の場合は直鎖でも分岐していてもよい。具体的なアルキルの例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどが挙げられ、アルコキシの例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどが挙げられる。このような化合物を酸発生剤として用いることにより、レジストのプロファイルのT-top形状が緩和される。

## 【0019】

式(I)で示されるスルホニウム塩は、公知の方法に準じて製造することが可能である。例えば、J. V. Crivello et al., J. Polymer Science., Polymer Chemistry Edition, Vol.17, 2877-2892 (1979) に記載の方法を応用して、次の反応スキームに従って製造することができる。

## 【0020】



## 【0021】

式中、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup>は、先に定義したとおりであり、Yは臭素や沃素のようなハロゲンを表し、Mは、ナトリウム、カリウムのようなアルカリ金属及び銀を表す。

## 【0022】

すなわち、上記式(A1)に相当するスルフィド化合物に(A2)に相当する $\beta$ -ハロゲノケトンを作用させて、上記式(B)に相当するスルホニウムハライドを生成させ、さらに式Q<sup>4</sup>SO<sub>3</sub>Mに相当するスルホン酸金属塩を作用させることにより、式(I)で示されるスルホニウム塩を得ることができる。これらの反応は、適当な溶媒中、例えば、アセトン、アセトニトリル、ニトロメタンなどの溶媒中で行われる。式(A1)のスルフィド化合物は、式(A2)に相当する $\beta$ -ハロゲノケトンに対して、好ましくは0.7~1.5モル比用い、さらに好ましくは、0.8~1.1モル比用いる。また、式Q<sup>4</sup>SO<sub>3</sub>Mに相当するスルホン酸金属塩は、式(B)のスルホニウムハライド生成のために用いた式(A1)のスルフィド化合物に対して、0.7~1.2モル比、好ましくは0.8~1.0モル比用いればよい。反応終了後は、生成したハロゲン化金属塩を濾過等により除去し、次いで濃縮や再結晶等の後処理を施すことにより、式(I)のスルホニウム塩を得ることができる。

## 【0023】

式(I)において、陰イオンである環状構造を有しても良いパーフルオロアルキルスルホネート陰イオンとしては、トリフルオロメタンスルホネトイオン、パーフルオロブタンスルホネトイオン、パーフルオロオクタンスルホネトイオン、パーフルオロシクロヘキサンスルホネトイオン、パーフルオロ4-エチルーシクロヘキサンスルホネトイオンなどが挙げられる。パーフルオロアルキ

ルスルホン酸イオンの炭素数は、4以上のはうが酸拡散距離が小さく、解像度に優れるため好ましい。

## 【0024】

本発明のレジスト組成物は、2-アルキル-2-アダマンチル基、又は1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基で保護されたアルカリ可溶性基を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂に、前記式(I)で示されるスルホニウム塩を酸発生剤として組み合わせたものであるが、所望によりこのスルホニウム塩に加えて、他の酸発生剤を併用することも可能である。

併用しうる他の酸発生剤には、式(I)で示されるスルホニウム塩以外のスルホニウム塩やヨードニウム塩のような他のオニウム塩化合物、例えばジフェニルヨードニウム塩やトリフェニルスルホニウム塩、特開平7-28237号公報で示されるようなシクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム塩、S. Iwasa et al, J. Photopolym. Sci. Technol., Vol.13, No.2, 235-236 (2000)に記載されている2-オキソブチルチアシクロペニタニウム塩等のアルキルスルホニウム塩；ハロアルキルトリアジン化合物のような有機ハロゲン化合物；ジスルホン類やジアゾメタンジスルホン類のようなスルホン化合物、各種スルホン酸エステルなどが包含される。

## 【0025】

併用しうる他の酸発生剤として、次のようなものが挙げられる。

ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート

4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、

ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、

ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネ

一ト、

ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

【0026】

トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、

トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

p-トリルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

p-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホネート、

p-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、

2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、

4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム ヘキサフルオロアンチモネート

1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム トリフルオロメタンスルホネート、

4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンス

ルホネート、

シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム パーフルオロブタンスルホネート、

シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、

【0027】

3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペントニウム トリフルオロメタンスルホナート、

3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペントニウム パーフルオロブタンスルホナート、

3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペントニウム パーフルオロオクタンスルホナート、

3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペントニウム ブタンスルホナート、

3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペントニウム p-トルエンスルホナート、

3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペントニウム カンファースルホナート、

3,3-ジメチル-2-オキソブチル ジメチルスルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、

2-オキソブチルチアシクロペントニウム パーフルオロブタンスルホナート、  
ジブチル（3,3-ジメチル-2-オキソブチル）スルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、

3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロヘキサニウム パーフルオロブタンスルホナート、

3,3-ジメチル-2-オキソブチル (1, 4-チオキサニウム) パーフルオロブタンスルホナート

## 【0028】

2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、  
 2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、  
 2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、  
 2-(4-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3,  
 5-トリアジン、  
 2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3,  
 5-トリアジン、  
 2-(4-メトキシ-1-ナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-  
 1, 3, 5-トリアジン、  
 2-(ベンゾ[d][1, 3]ジオキソラン-5-イル)-4, 6-ビス(ト  
 リクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、  
 2-(4-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3,  
 5-トリアジン、  
 2-(3, 4, 5-トリメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチ  
 ル)-1, 3, 5-トリアジン、  
 2-(3, 4-ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-  
 1, 3, 5-トリアジン、  
 2-(2, 4-ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-  
 1, 3, 5-トリアジン、  
 2-(2-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3,  
 5-トリアジン、  
 2-(4-ブトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3,  
 5-トリアジン、  
 2-(4-ペンチルオキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-  
 1, 3, 5-トリアジン、

## 【0029】

ジフェニル ジスルホン、  
 ジ-p-トリル ジスルホン、

ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、  
 ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、  
 ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、  
 ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、  
 ビス(2,4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、  
 ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、  
 (ベンゾイル)(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、

## 【0030】

1-ベンゾイル-1-フェニルメチル p-トルエンスルホネート(通称ベンゾイントシレート)、  
 2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル p-トルエンスルホネート(通称α-メチローベンゾイントシレート)、  
 1,2,3-ベンゼントリイル トリスメタンスルホネート、  
 2,6-ジニトロベンジル p-トルエンスルホネート、  
 2-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、  
 4-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、

## 【0031】

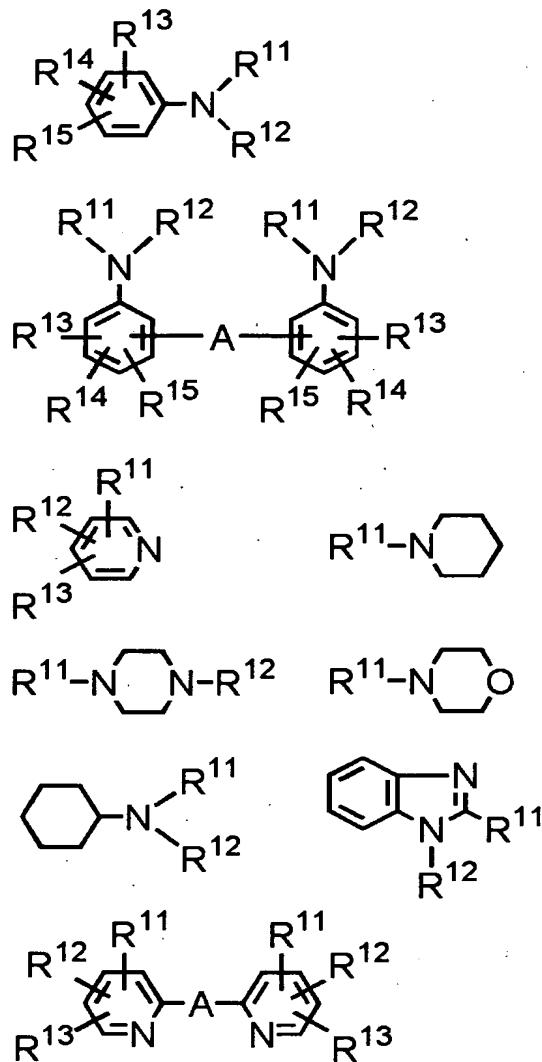
N-(フェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、  
 N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、  
 N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、  
 N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド、  
 N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフトルイミド、  
 N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフトルイミド

## 【0032】

また、一般に化学增幅型のポジ型レジスト組成物においては、塩基性化合物、特に塩基性含窒素有機化合物、例えばアミン類を、クエンチャーレジストとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できることが知られており、本発明の組成物においても、このような塩基性化合物を配合す

るのが好ましい。クエンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるようなものが挙げられる。

## 【0033】



## 【0034】

式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ は、互いに独立に、水素、水酸基で置換されてもよいアルキル、水酸基で置換されてもよいシクロアルキル、水酸基で置換されてもよいアリール又は水酸基で置換されてもよいアルコキシを表し、Aはアルキレン、カルボニル又はイミノを表す。ここで、 $R^{11} \sim R^{15}$ で表されるアルキル及びアルコキシは、炭素数1～6程度でき、シクロアルキルは、炭素数5～10程度でき、そしてアリールは、炭素数6～10程度であることができる。また、Aで表されるアルキレンは、炭素数1～6程度

であることができ、直鎖でも分岐していてもよい。

## 【0035】

本発明のレジスト組成物は、その全固形分量を基準に、樹脂を80～99.9重量%程度、そして酸発生剤を0.1～20重量%程度の範囲で含有するのが好ましい。また、クエンチャーハーとして塩基性化合物を用いる場合は、同じくレジスト組成物の全固形分量を基準に、0.01～1重量%程度の範囲で含有するのが好ましい。この組成物はまた、必要に応じて、増感剤、酸増殖剤、溶解抑止剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

## 【0036】

本発明のレジスト組成物は通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液とされ、シリコンウェハーなどの基体上に塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサンのケトン類、 $\gamma$ -ブチロラクトンの環状エステル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

## 【0037】

基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

## 【0038】

## 【実施例】

次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。

## 【0039】

## 樹脂合成例：

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、及びメタクリル酸ヘキサヒドロ-2-オキソ-3,5-メタ-2H-シクロポンタ[b]フラン-6-イルを、5：2.5：2.5のモル比（20.0部：9.5部：9.5部）で仕込み、全モノマーに対して2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて、溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、85℃で約6時間加熱した。その後、反応液を大量のメタノールに注いで沈殿させる操作を行い、更に得られた樹脂のウェットケーキをメタノールで3回洗浄し精製した。その結果、重量平均分子量が約12,200の共重合体を得た。これを樹脂A1とする。

## 【0040】

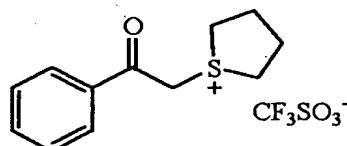
## 酸発生剤合成例1：酸発生剤B1の合成

(1) 四つ口フラスコにフェナシルブロマイド14.9部とアセトン75部を仕込み、ここにテトラヒドロチオフェン6.6部を滴下し、室温で18時間攪拌した。析出した結晶を濾取し、tert-ブチルメチルエーテルとアセトンの1対1(重量基準)混合溶媒80部で洗浄し、さらにtert-ブチルメチルエーテル50部で洗浄し、乾燥することにより、テトラヒドロ-1-(2-オキソ-2-フェニルエチル)-チオフェニウムプロミド16.9部を得た。

(2) 四つ口フラスコに(1)で得られたテトラヒドロ-1-(2-オキソ-2-フェニルエチル)-チオフェニウムプロミド4.00部とアセトニトリル160部を仕込み、ここにトリフルオロメタンスルホン酸カリウム2.62部を仕込み、室温で18時間攪拌した。析出した臭化カリウムを濾別し、濾液を濃縮した。

ここに、クロロホルム150部を加え、室温で16時間攪拌し、不溶物を濾別した。この濾液をさらに濃縮し、アセトン22部を加え、不溶物を濾別し、この濾液をさらに濃縮した。濃縮残をアセトンと酢酸エチルの混合溶媒より再結晶することにより、目的物3.41部を得た。この化合物が次式で示されるテトラヒドロ-1-(2-オキソ-2-フェニルエチル)-チオフェニウム トリフルオロメタンスルホナートであることを、<sup>1</sup>H-NMR(日本電子製“GX-270”)で確認した。これをPAG1とする。

## 【0041】



## 【0042】

<sup>1</sup>H-NMR(ジメチルスルホキシド-d6、内部標準物質テトラメチルシラン)：

δ (ppm)

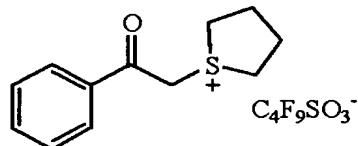
2.16-2.32 (m, 4H); 3.46-3.64 (m, 4H); 5.31 (s, 2H); 7.63 (m, 2H); 7.77 (m, 1H); 8.00 (m, 2H).

## 【0043】

## 酸発生剤合成例2：酸発生剤B2の合成

四つ口フラスコにテトラヒドロ-1-(2-オキソ-2-フェニルエチル)-チオフェニウム ブロミド5.00部とアセトニトリル50部、水2.5部を仕込み、ここにパーフルオロブタンスルホン酸銀7.08部をアセトニトリル21.3部に溶解させた溶液を滴下し、室温で4時間攪拌した。析出した臭化銀を濾別し、濾液を濃縮した。濃縮残を酢酸エチルとtert-ブチルメチルエーテルの混合溶媒により再結晶することにより、目的物6.77部を得た。この化合物が次式で示されるテトラヒドロ-1-(2-オキソ-2-フェニルエチル)-チオフェニウム パーフルオロブタンスルホナートであることを、<sup>1</sup>H-NMR(日本電子製“GX-270”)で確認した。これをPAG2とする。

## 【0044】



## 【0045】

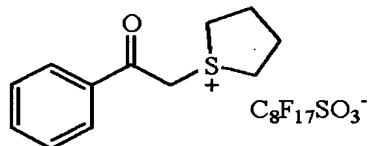
$^1\text{H-NMR}$  (クロロホルム- $d_1$ 、内部標準物質テトラメチルシラン) :  $\delta$  (ppm)  
 2.23-2.36 (m, 2H); 2.42-2.53 (m, 2H); 3.59-3.77 (m, 4H); 5.35 (s, 2H); 7.45 (m, 2H); 7.63 (m, 1H); 7.99 (m, 2H).

## 【0046】

## 酸発生剤合成例3：酸発生剤B3の合成

四つ口フラスコにテトラヒドロ-1-(2-オキソ-2-フェニルエチル)-チオフェニウム ブロミド3.00部とアセトニトリル120部を仕込み、ここにパーフルオロオクタンスルホン酸カリウム5.62部を仕込み、室温で24時間攪拌した。析出した臭化カリウムを濾別し、濾液を濃縮した。ここに、クロロホルム50部を加え、室温で16時間攪拌し、不溶物を濾別した。この濾液をさらにクロロホルム200部に溶解し、このクロロホルム溶液を水洗した。水洗後、クロロホルム層を濃縮し、tert-ブチルメチルエーテルに滴下して、生成した結晶を濾過、乾燥し、目的物4.66部を得た。この化合物が次式で示されるテトラヒドロ-1-(2-オキソ-2-フェニルエチル)-チオフェニウム パーフルオロオクタンスルホナートであることを、 $^1\text{H-NMR}$  (日本電子製“GX-270”) で確認した。これをPAG3とする。

## 【0047】



## 【0048】

$^1\text{H-NMR}$  (クロロホルム- $d_1$ 、内部標準物質テトラメチルシラン) :  $\delta$  (ppm)  
 2.21-2.52 (m, 4H); 3.58-3.77 (m, 4H); 5.35 (s, 2H); 7.44 (m, 2H); 7.61 (m, 1H); 7.99 (m, 2H).

## 【0049】

## 実施例1～4及び比較例1～3

酸発生剤、樹脂を表1に示す組成と量で、クエンチャーとして2, 6-ジイソプロピルアニリンを表1に示す量、及びPGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）57部とGBL（γ-ブチロラクトン）3部とともに混合し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過してレジスト液を調製した。

## 【0050】

PAG4：4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロメタンスルホネート

PAG5：4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホネート

PAG6：4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート

## 【0051】

【表1】

例 No.	樹脂	酸発生剤	クエンチャー
実施例1	A1(10部)	PAG1(0.3部)	0.0075部
" 2	A1(10部)	PAG2(0.43部)	0.0075部
" 3	A1(10部)	PAG3(0.6部)	0.0075部
" 4	A1(10部)	PAG3(0.6部)/PAG6(0.2部)	0.015部
比較例1	A1(10部)	PAG4(0.11部)	0.0075部
" 2	A1(10部)	PAG5(0.135部)	0.0075部
" 3	A1(10部)	PAG6(0.2部)	0.0075部

\* 実施例1～3、比較例1～3における酸発生剤の量は各々等モル量になるよう

にした。

#### 【0052】

Brewer社製の“DUV-30J-14”を塗布し、215°C、60秒の条件でベークして厚さ1,600Åの有機反射防止膜を形成させたシリコンウェハーに、上記のレジスト液を乾燥後の膜厚が0.39μmとなるようにスピンドルコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて100°Cで60秒間プリベークした。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレート上にて130°Cで60秒間ポストエキスポジヤーベークを行い、さらに2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、実効感度、プロファイル及び解像度を以下の方法で調べた。

#### 【0053】

実効感度： 0.18μmのラインアンドスペースパターンが1:1となる最少露光量で表示した。

#### 【0054】

プロファイル： 実効感度露光量での0.18μmのラインアンドスペースパターンの断面形状。

#### 【0055】

解像度： 実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

#### 【0056】

また、石英ガラスウェハー上に、上記のレジスト液を塗布して、上記と同様の条件でプリベークを行った後の膜厚が0.39μmとなるようにレジスト膜を形成させ、このレジスト膜の193nmにおける透過率を測定した。これらの結果をまとめて表2に示した。

【0057】

【表2】

例 No.	実効感度	プロファイル	解像度	透過率
実施例 1	50 mJ/cm <sup>2</sup>	矩形	0.17 μm	70 %
" 2	50 mJ/cm <sup>2</sup>	矩形	0.15 μm	70 %
" 3	53 mJ/cm <sup>2</sup>	矩形	0.15 μm	70 %
" 4	39 mJ/cm <sup>2</sup>	矩形	0.15 μm	59%
比較例 1	41 mJ/cm <sup>2</sup>	T-top	0.17 μm	68 %
" 2	47 mJ/cm <sup>2</sup>	T-top	0.15 μm	68 %
" 3	47 mJ/cm <sup>2</sup>	T-top	0.15 μm	67 %

【0058】

以上のとおり、実施例のレジストは、比較例のレジストに比べてプロファイルのT-topが無く矩形である。また、感度の低下も少なく、解像度も同等である。

【0059】

## 【発明の効果】

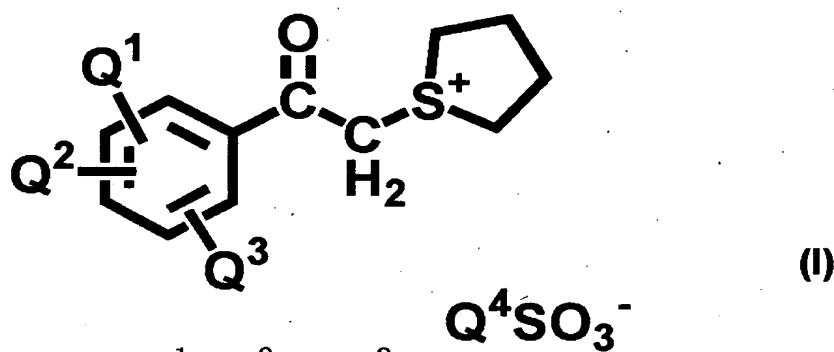
本発明の化学增幅型のポジ型レジスト組成物は、樹脂成分と酸発生剤を含有し、ArFやKrFなどのエキシマレーザリソグラフィに適した組成物であって、感度や解像度、基板への接着性などの各種レジスト性能が良好であるとともに、プロファイルの形状に優れるレジスト組成物である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】樹脂成分と酸発生剤を含有し、ArFやKrFなどのエキシマレーザーリソグラフィに適した化学增幅型のポジ型レジスト組成物であって、感度や解像度、基板への接着性などの各種レジスト性能が良好であるとともに、プロファイルの形状に優れるレジスト組成物を提供する。

【解決手段】2-アルキル-2-アダマンチル基、または1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基で保護されたアルカリ可溶性基を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂、および下式(I)



(式中、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>及びQ<sup>3</sup>は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル又は炭素数1～6のアルコキシを表し、Q<sup>4</sup>は、環状構造を有しても良いペフルオロアルキルを示す。)

で示されるスルホニウム塩系酸発生剤を含有する化学增幅型ポジ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社